

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-275204

(43)Date of publication of application : 25.09.2002

(51)Int.Cl.

C08F 2/44

C08F 2/04

C08F 2/38

C08F291/00

(21)Application number : 2001-082205

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 22.03.2001

(72)Inventor : KARASAWA YOSHIMITSU
TAJIMA SHIGERU**(54) NEW METHOD FOR PRODUCING POLYMER****(57)Abstract:****PROBLEM TO BE SOLVED:** To develop a method for a vinylic polymer having excellent dissolving, agglomerating, thickening, and hardening properties.**SOLUTION:** This method for producing the vinylic polymer is characterized by polymerizing a vinylic monomer in a polymer solution having a solution viscosity of 500 to 5,000,000 mPa.s.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-275204

(P2002-275204A)

(43) 公開日 平成14年9月25日(2002.9.25)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード(参考)

C 0 8 F 2/44

C 0 8 F 2/44

C 4 J 0 1 1

2/04

2/04

4 J 0 2 6

2/38

2/38

291/00

291/00

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-82205(P2001-82205)

(71) 出願人 000004086

日本化薬株式会社

(22) 出願日 平成13年3月22日(2001.3.22)

東京都千代田区富士見1丁目11番2号

(72) 発明者 唐沢 義光

群馬県藤岡市本郷903-61

(72) 発明者 田島 茂

群馬県藤岡市藤岡675-11

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーの新規製造法

(57) 【要約】

【課題】溶解性、凝集性、増粘性、硬度性に優れたビニル系ポリマーの製造法の開発。

【解決手段】溶液粘度が500~5000000mPa・sのポリマー溶液中にて、ビニルモノマーを重合することを特徴とするビニル系ポリマーの製造法

【特許請求の範囲】

【請求項1】溶液粘度が500～5000000mPa・sのポリマー溶液中にて、ビニルモノマーを重合することを特徴とするビニル系ポリマーの製造法。

【請求項2】ポリマー溶液中のポリマーの重量が、ビニルモノマーの重量に対し0.1～10重量%である請求項1に記載の製造法。

【請求項3】ポリマー溶液中に存在するポリマーの分子量が100000～10000000であることを特徴とする請求項1又は2に記載の製造法。

【請求項4】連鎖移動剤の存在下に、ビニルモノマーを重合することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の製造法。

【請求項5】ビニルモノマーが水溶性ビニルモノマーである請求項1～4のいずれか1項に記載の製造法。

【請求項6】ビニルモノマーが、アクリル酸又はその塩である請求項1～5のいずれか1項に記載の製造法。

【請求項7】アクリル酸の塩がアルカリ金属塩、アンモニウム塩又はアミン塩である請求項1～6のいずれか1項に記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、従来のポリマーのもつ諸物性を改良したビニル系ポリマーの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】溶液重合又は水溶液重合又は懸濁重合において、重合の進行と共に粘度が高くなり、いわゆるゲル効果により、非常に高分子量のポリマーが得られることは良く知られている。重合中ゲル効果の無いときは生成するポリマーは分子量が低いが、重合の進行と共にゲル効果が大きくなり、最終的には超高分子量のポリマーとなる。これらのポリマーは溶解性が悪かったり、三次元架橋して不溶解性のゲルが出来たりと非常に扱いにくいポリマーであることが多い。得られたポリマーの性能としては増粘性が悪かったり、凝集性能が悪かったり、耐久性が劣っていたりする欠点があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ゲル効果を伴う溶液重合又は水溶液重合又は懸濁重合において、重合の進行と共にゲル効果が現れるため、得られたポリマーの分子量は非常に幅の広い低分子量から高分子量まで出来てしまい、その分子量分布のコントロールは不可能であった。また、分子量分布が広いため、ポリマーの諸性能、例えば増粘性、沈殿凝集性、成形プラスチックの強度、耐久性等が劣るという結果になっていた。更に、水溶液重合等で寒天状（ゲル状）のポリマー水溶液が得られた場合、寒天状のポリマーが柔らかくて、取り扱いが困難であった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決するために、種々重合法について検討したところ、溶解した高粘度のポリマーの存在下に、ビニルモノマーを重合することにより、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成した。

【0005】即ち、本発明は、（1）溶液粘度が500～5000000mPa・sのポリマー溶液中にて、ビニルモノマーを重合することを特徴とするビニル系ポリマーの製造法、（2）ポリマー溶液中のポリマーの重量が、ビニルモノマーの重量に対し0.1～10重量%である（1）に記載の製造法、（3）ポリマー溶液中に存在するポリマーの分子量が100000～1000000であることを特徴とする（1）又は（2）に記載の製造法、（4）連鎖移動剤の存在下に、ビニルモノマーを重合することを特徴とする（1）～（3）のいずれか1項に記載の製造法、（5）ビニルモノマーが水溶性ビニルモノマーである（1）～（4）のいずれか1項に記載の製造法、（6）ビニルモノマーが、アクリル酸又はその塩である（1）～（5）のいずれか1項に記載の製造法、（7）アクリル酸の塩がアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩である（1）～（6）のいずれか1項に記載の製造法、に関する。

【0006】

【発明の実施形態】本発明のビニル系ポリマーの製造法は、溶液粘度が500～5000000mPa・sのポリマー溶液中にてビニルモノマーを重合することを特徴とする。この溶液粘度は、溶媒にポリマーを加え、これにビニルモノマー、溶媒を加えて得られた溶液（重合溶液）をビスメトロン回転粘度計を用いて、温度25℃、回転数30rpmで測定したものであり、その溶液粘度は、通常、500～5000000mPa・sの範囲にあり、好ましくは500～500000mPa・sの範囲にあり、より好ましくは500～50000mPa・sの範囲にある。

【0007】本発明で使用するポリマーとしては、例えば水溶性ポリマー又は油溶性ポリマーの何れもが使用できる。水溶性ポリマーには、例えばアクリル系水溶性ポリマーが挙げられる。

【0008】アクリル系水溶性ポリマーとしては、例えばポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリル酸塩、ポリ（メタ）アクリル酸部分中和物、ポリアクリルアミドもしくはその部分加水分解物、ポリジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ポリジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ポリジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ポリジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、ポリジメチルアミノメチル（メタ）アクリルアミド又はこれらの四級アンモニウム塩等が挙げられる。ポリ（メタ）アクリル酸塩としては、例えばポリ（メタ）アクリル酸ナトリウム又はポリ（メタ）アクリル酸カリウム等のポリ（メタ）アクリル

酸アルカリ金属塩が挙げられる。ポリ(メタ)アクリル酸部分中和物とは、通常、ポリ(メタ)アクリル酸を一部中和したものである。

【0009】その他の水溶性ポリマーとしては、例えばポリエチレンオキサイド(ポリエチレングリコール)、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ナトリウム、アガロース又はカラギーナン等が挙げられる。

【0010】油溶性ポリマーとしては、例えばポリ(メタ)アクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン樹脂、ポリエステル、ナイロン又はポリカーボネート等が挙げられる。ポリ(メタ)アクリレートには、例えばポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸エチル、ポリ(メタ)アクリル酸ブチル又はポリ(メタ)アクリル酸ジエチルヘキシル等が挙げられる。

【0011】また、本発明で使用するポリマーとして、キチン又はキトサンが挙げられる。

【0012】本発明で使用するポリマーは、同種のビニルモノマーを重合したポリマーが望ましい。例えばアクリル酸の重合の場合は、ポリアクリル酸が好ましい。

【0013】本発明において、ポリマー溶液とは、通常、溶媒にポリマーを溶かし、これにビニルモノマーを加えて得られた溶液をいう。

【0014】本発明では、マトリックスとなるポリマーが水溶性の場合は、例えばこのポリマーを水性溶媒に溶かして水溶液にし、これにビニルモノマーを添加して重合を行うことができる。便宜上、必要があればさらに溶媒を添加する。

【0015】本発明で使用する溶媒としては、例えば、水、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、脂肪族炭化水素系溶媒又はエステル系溶媒が用いられる。アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール又はn-プロパノール等が挙げられる。ケトン系溶媒としては、アセトン又はメチルエチルケトンが挙げられる。芳香族炭化水素系溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン又はシクロヘキサン等が挙げられる。脂肪族炭化水素系溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン又はオクタン等が挙げられる。エステル系溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチル又はプロピオン酸メチル等が挙げられる。また、これらの溶媒を任意に複数以上混合した溶媒を用いることもできる。

【0016】本発明で使用するポリマーの使用量は、ビニルモノマーの重量に対し、通常、0.1~10重量%、好ましくは0.2~5重量%、より好ましくは0.5~3重量%を用いる。

【0017】本発明で使用するポリマーの分子量(重量平均分子量)は、通常、100000~1000000の範囲にあるものをが用いられる。分子量は高いほどポリマーの使用量は少なくて効果を発揮する。それ故、分子量の高いポリマーほど好ましい。この重量平均分子量は、GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)カラムを使ってHPLC(液体クロマトグラフィー)で測定した。

【0018】本発明で使用するビニルモノマーとしては、例えば水溶性ビニルモノマー又は油溶性ビニルモノマーが挙げられる。水溶性ビニルモノマーとしては、例えば、不飽和カルボン酸もしくはその塩類、スルホン酸もしくはその塩類、アクリルアミド類、アクリレート類、四級アンモニウム塩、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド、メチルビニルエーテル又は2-ビニルピリジン等が挙げられる。

【0019】不飽和カルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸又はフマル酸等が挙げられる。

【0020】不飽和カルボン酸塩としては、例えばアクリル酸塩、メタクリル酸塩、マレイン酸塩又はフマル酸塩等が挙げられる。アクリル酸塩としては、例えばアクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウムもしくはアクリル酸リチウム等のアクリル酸アルカリ金属塩、アクリル酸アンモニウム塩、アクリル酸のアミン塩等が挙げられる。メタクリル酸塩としては、例えばメタクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、メタクリル酸のアミン塩等が挙げられる。マレイン酸塩としては、例えばマレイン酸ナトリウム又はマレイン酸アンモニウム等が挙げられる。フマル酸塩としては、例えばフマル酸ナトリウム又はフマル酸アンモニウム等が挙げられる。

【0021】スルホン酸としては、例えばアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸又はスチレンスルホン酸等が挙げられる。

【0022】スルホン酸塩としては、例えばアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸ナトリウム又はアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸アンモニウム等が挙げられる。スチレンスルホン酸塩としては、例えばスチレンスルホン酸ナトリウム又はスチレンスルホン酸アンモニウム等が挙げられる。

【0023】アクリルアミド類としては、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド又はジメチルアクリルアミド等が挙げられる。

【0024】(メタ)アクリレート類としては、例えばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、アルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート又はジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0025】四級アンモニウム塩としては、例えば(メ

タ) アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ) アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムブロマイド、(メタ) アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムサルフェート、(メタ) アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ) アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド又は(メタ) アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムサルフェート等が挙げられる。

【0026】本発明で使用する油溶性のビニルモノマーとしては、例えば炭素数1〜18のアルキル基を有する(メタ) アクリル酸エステル、(メタ) アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン又は塩化ビニル等が挙げられる。

【0027】本発明で使用するビニルモノマーは、一つ又は複数個を用いて重合を行っても良い。

【0028】本発明で使用するビニルモノマーの濃度は、通常、溶液中で10〜80重量%、好ましくは20〜50重量%である。

【0029】本発明では、重合が進むと共に粘度は更に上昇し、通常、流動性のない寒天状乃至ゴム状のゲルとなる。

【0030】本発明では、ビニルモノマーを重合させる温度は、通常、0〜120℃であり、好ましくは15〜100℃である。

【0031】本発明では、重合に水性溶媒を用いる場合、重合を行って、まず、ゲル状含水重合体を得、これを粉碎或いは押し出し造粒し、乾燥して、目的のビニル系ポリマーを得ることができる。また、必要に応じて粉碎、造粒処理を施して使用することが出来る。乾燥は、例えば減圧乾燥機、熱風乾燥機を用いることができ、熱風乾燥機で乾燥する温度は、110〜160℃が好ましい。

【0032】本発明では、例えば連鎖移動剤を用いることができる。連鎖移動剤は、水溶性ビニルモノマーを重合させる場合、例えばイソプロパノールアミン(1-アミノ-2-プロパノール)もしくはジメチルアミノイソプロパノール等のアミノアルコール、イソプロパノール等のアルコール、チオグリコール酸等のチオカルボン酸、メルカプトエタノール等のチオアルコール、チオ酢酸、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウムもしくは次亜リン酸アンモニウム等の次亜リン酸塩、亜リン酸又は亜リン酸ナトリウム等の亜リン酸等が使われる。また、油性ビニルモノマーを重合させる場合、例えばN、N-ジメチルアニリン、トリエチルアミンもしくはトリイソプロピルアミン等のアミン、メルカプト酢酸もしくはチオサリチル酸等のチオカルボン酸、四臭化炭素等のハロゲン系炭化水素又はn-ドデシルメルカプタン等が使

表1

* われる。

【0033】本発明で使用する連鎖移動剤の使用量は、その連鎖移動定数によるが、ビニルモノマーの重量に対して、5〜50000ppmの範囲を用いるのが好ましい。

【0034】本発明では、例えば公知の重合開始剤を使用することが出来る。重合開始剤としては、例えば過硫酸アンモニウムもしくは過硫酸カリウム等の過硫酸塩、過酸化水素、t-ブチルヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、t-ブチルパーアセテイト、t-ブチルパーベンゾエート又は2, 2'-アゾビス(アミジノプロパン)塩酸塩、2, 2'-アゾビス(イソブチルアミド)2水和物、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)もしくは2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)等のアゾビス系化合物が挙げられる。

【0035】本発明で使用する重合開始剤の使用量は、ビニルモノマーの重量に対して、1〜20000ppmの範囲で用いるのが好ましい。

【0036】更に、本発明では、例えばレドックスを形成する開始剤(酸化剤と還元剤の組み合わせで重合開始剤となるもの)を用いることができる。レドックスを形成する開始剤としては、例えば過硫酸塩(例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム又は過硫酸カリウム)もしくは過酸化水素等の過酸化剤と酸性亜硫酸ソーダ、亜硫酸ソーダ、ヒドロサルファイト、アスコルビン酸もしくは硫酸第一鉄等の還元剤の組み合わせ又はベンゾイルパーオキシド等の過酸化剤とナフテン酸コバルト等の還元剤の組み合わせが挙げられる。

【0037】本発明で使用するレドックスを形成する開始剤の使用量は、ビニルモノマーの重量に対して、0.1〜10重量%の範囲を用いるのが好ましい。また、レドックスを形成する開始剤を構成する酸化剤と還元剤のモル比は100:1〜100:120程度が好ましい。

【0038】

【試験例】以下、試験例及び実施例において、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の部は重量部を示す。

【0039】試験例1

凝集性能の測定

試験方法

1%カオリン分散液に実施例2で得られたビニル系ポリマー(粉末、A)、標準品として市販品のカヤフロックA-250(商品名、カヤフロック(株)製、アクリルアミド-アクリル酸ソーダの重合体、B)をそれぞれ1〜2ppm添加して凝集性能(沈降速度、フロックの大きさ、澄清性)を調べた。結果を表1に示す。

【0040】

凝集性能について

試料	沈降速度	フロックの大きさ	清澄性
A	速い	大	良好
B	やや速い	中	やや濁り

【0041】表1において、実施例2で得られた本発明のビニル系ポリマー(A)は、カヤフロックA-250(B)に比べて、沈降速度が速く、フロックの大きさが大きく、清澄性が良好という、重合体にとって好ましい結果が得られた。

【0042】試験例2

混練後の粘度(増粘性)の測定

試験方法

バップ剤の増粘剤として、実施例2で得られたビニル系*

表2

混練後の粘度について

試料	粘度
C	100万mPa・s
D	110万mPa・s
E	80万mPa・s

【0044】表2において、実施例2及び実施例4で得られた本発明のビニル系ポリマーを含む膏体(C、D)の混練後の粘度は、従来の方法によって得られた中和率50%の部分中和ポリアクリル酸を含む膏体(E)に比べて、粘度がより高く、増粘性が顕れた。

【0045】試験例3

表3

※ 果物硬度(硬度性)の測定

20 試験方法

実施例3で得られたゲル状含水重合体と比較例1で得られたゲル状含水重合体の果物硬度を果物硬度計で測定した。この結果を表3に示す。

※ 【0046】

果物硬度について

重合体	果物硬度
実施例3で得られたゲル状含水重合体	4.5
比較例1で得られたゲル状含水重合体	3.5

【0047】表3において、実施例3で得られた本発明のゲル状含水重合体は、取り扱いのに充分な硬度であったが、比較例1で得られたゲル状含水重合体は柔らかく扱い難かった。

【0048】試験例4

溶解性の測定

試験方法

実施例3で得られたゲル状含水重合体を乾燥したポリマー(F)と比較例1で得られたゲル状含水重合体を乾燥したポリマー(G)の溶解性をそれぞれ測定した。測定方法は、それぞれ乾燥したポリマー粉末1gを3gのグリセリンと練り、これに純水17gを加えて、均一になるまでの時間について測定した。結果を表4に示す。

【0049】表4

ゲル状含水重合体を乾燥したポリマーの溶解性について

試料 均一になるまでの時間

F	5分
G	15分

【0050】表4において、実施例3で得られた本発明のゲル状含水重合体を乾燥したポリマー(F)は、比較例1で得られたゲル状含水重合体を乾燥したポリマー

30 (G)に比べて均一になるまでの時間が短かったので、均一性に優れていることがわかった。

【実施例】

【0051】実施例1

メチルセルロース{分子量:1000000~3000000、信越化学工業(株)製、メトロース90SH(商品名)}3.4部を水340部に溶かし、これにアクリルアミド165部、アクリル酸ソーダ175部、水325部を加えて出来た水溶液の粘度は750mPa・s/30rpm/25℃であった。これに更に過硫酸アンモニウム0.033部、イソプロパノールアミン0.33部を加えて攪拌し窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。これにL-アスコルビン酸0.002部、水10部の水溶液を加えて30~100℃で静置重合し、ゲル状含水共重合体を得た。このゲル状含水共重合体を粗砕した後、120℃の熱風乾燥機で乾燥し、粉砕して粉体状共重合体を得た。この共重合体の0.2%水溶液の粘度は505mPa・s/30rpm/25℃であった。

【0052】実施例2

50 ポリアクリル酸ソーダ{分子量:5000000、日本

化薬(株)製、カヤフロックCP(商品名) } 3.4部
 を水340部に溶かし、これにアクリル酸300部、苛
 性ソーダ83部、水278部を加えて出来た水溶液の粘
 度は $700\text{ mPa}\cdot\text{s}/30\text{ rpm}/25^\circ\text{C}$ であった。
 これに更に過硫酸アンモニウム0.033部、イソプロ
 パノールアミン0.34部を加えて攪拌し窒素ガスを吹
 き込んで溶存酸素を追い出した。これにL-アスコルビ
 ン酸0.006部、水10部の水溶液を加えて $30\sim 1$
 00°C で静置重合し、ゲル状含水重合体を得た。このゲ
 ル状含水重合体を粗砕した後、 140°C の熱風乾燥機で
 乾燥し、粉碎して粉体を得た。この重合体の0.2%水
 溶液の粘度は $545\text{ mPa}\cdot\text{s}/30\text{ rpm}/25^\circ\text{C}$ で
 あった。

【0053】実施例3

ポリジメチルアミノエチルメタクリレート四級アンモニ
 ウム塩(分子量:200000、日本化薬(株)製、
 カヤフロックC577(商品名) } 3.4部を水340
 部に溶かし、これにアクリル酸ソーダ340部、水32
 0部を加えて、得られた水溶液の粘度は $650\text{ mPa}\cdot\text{s}/30\text{ rpm}/25^\circ\text{C}$ であった。これに更に過硫酸カリ
 ウム0.023部、亜磷酸ソーダ0.056部を加え
 て攪拌し窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。
 これにL-アスコルビン酸0.005部、水10部の水
 溶液を加えて $20\sim 100^\circ\text{C}$ で静置重合し、ゲル状含水
 重合体を得た。このゲル状含水重合体を粗砕した後、
 150°C の熱風乾燥機で乾燥し、粉碎して粉体を得た。こ
 の重合体の0.2%水溶液の粘度は $525\text{ mPa}\cdot\text{s}/30\text{ rpm}/25^\circ\text{C}$ であった。この重合体の低分子量物
 の分析を行ったところ、0.5%であった。初期のポリ
 マーが存在しない時の低分子量物は4.5%であった。

【0054】実施例4

ポリエチレンオキサイド(分子量:500000)
 1.1部を水110部に溶かし、これに苛性ソーダ43
 部を、水130部に溶解し、これにアクリル酸100部
 を加えて出来た水溶液の粘度は、 $540\text{ mPa}\cdot\text{s}/30\text{ rpm}/25^\circ\text{C}$ であった。これに更に、35%過酸化
 水素0.3部、チオグリコール酸0.2部を加えて攪拌
 し窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出してモノマ
 ー水溶液を調製した。これにL-アスコルビン酸0.03
 部を加えて $30\sim 100^\circ\text{C}$ で静置重合し、ゲル状含水重
 合体を得た。このゲル状含水重合体を粗砕して、 140
 $^\circ\text{C}$ の熱風乾燥機で乾燥して、粉碎して、粉状の重合体
 を得た。この重合体の0.2%水溶液の粘度は、 625 m

$\text{Pa}\cdot\text{s}/30\text{ rpm}/25^\circ\text{C}$ であった。

【0055】実施例5

アルギン酸ソーダ(分子量:500000~15000
 00)1部を水100部に溶解し、これと苛性ソーダ3
 4部を、水130部に溶解し、これにアクリル酸80
 部、アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸20部を
 加えモノマー水溶液を調製し、混合した。この水溶液の
 粘度は、 $860\text{ mPa}\cdot\text{s}/30\text{ rpm}/25^\circ\text{C}$ であっ
 た。これにジメチルアミノイソプロパノール0.2部、
 過硫酸アンモニウム0.16部を加えて攪拌し、窒素ガ
 スを吹き込んで溶存酸素を追い出した。これにL-アス
 コルビン酸0.03部を加えて $30\sim 100^\circ\text{C}$ で静置重
 合し、ゲル状含水重合体を得た。このゲル状含水重合
 体を粗砕した後、 130°C の熱風乾燥機で乾燥し、粉碎し
 て粉状の重合体を得た。この重合体の0.2%水溶液の
 粘度は、 $425\text{ mPa}\cdot\text{s}/30\text{ rpm}/25^\circ\text{C}$ であっ
 た。

【0056】比較例1

アクリル酸ソーダ340部に水680部を加えて、得ら
 れた水溶液の粘度は $20\text{ mPa}\cdot\text{s}/30\text{ rpm}/25^\circ\text{C}$
 $^\circ\text{C}$ であった。これに更に過硫酸カリウム0.023部、
 亜磷酸ソーダ0.056部を加えて攪拌し窒素ガスを吹
 き込んで溶存酸素を追い出した。これにL-アスコルビ
 ン酸0.005部、水10部の水溶液を加えて $20\sim 1$
 00°C で静置重合し、ゲル状含水重合体を得た。このゲ
 ル状含水重合体を粗砕した後、 150°C の熱風乾燥機で
 乾燥し、粉碎して粉体を得た。この重合体の0.2%水
 溶液の粘度は $520\text{ mPa}\cdot\text{s}/30\text{ rpm}/25^\circ\text{C}$ で
 あった。この重合体の低分子量物の分析を行ったとこ
 ろ、4.5%であった。

【0057】

【発明の効果】本発明の方法を用いることにより、出来
 たビニル系ポリマーが寒天状(ゲル状)の時、寒天硬度
 (果物硬度)が高く、取り扱いやすい。また、本発明で
 得られたポリマーは、凝集性(沈降速度が速い、フロク
 クの大きさが大きい、清澄性が良い)、増粘性、硬度性
 及び溶解性等のポリマーとしての諸物性に優れており、
 溶解性、増粘性に着目して増粘剤、凝集性に着目して沈
 殿凝集剤、硬度性に着目して成型用樹脂として使用可能
 である。また、分散媒中に分散して重合する懸濁重合に
 おいては、ビニルモノマーの溶解している懸濁粒子中に
 ポリマーが存在し、高粘度状態で重合することにより達
 成できる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J011 HA02 HA03 NA13 NA19 NA25
NA28 NA36 NB04 PA53 PA65
PA66 PA67 PA68 PA69 PA88
PA89 PA90 PA96 PC02 PC08
4J026 AA02 AA04 AA17 AA25 AA30
AA38 AA43 AA45 AA50 AA68
AB07 AB17 AB20 AB28 AC11
AC12 BA05 BA10 BA13 BA20
BA25 BA27 BA31 BA32 BA46
BB01 DB12 DB14 DB15 DB16
GA06

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.